

Partial English translations Japanese Patent Kokai (Laid-Open)

Patent Laid-Open No. 63-301264

Laid-Open date : December 12, 1988

Request for Examination : None

Patent Application No. 62-136227

Application date : May 30, 1987

Inventor(s) : Hamabuchi Kazufumi et al

Applicant : Nitto Electric Industry Co, Ltd

Title of the invention : Coating composition

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

Claim 1 : A coating composition comprising an epoxy resin, a curing agent and a thixotropic agent, wherein it has a thixotropic index of 2 to 20 and said curing agent contains a polyamide amine derived from xylylendiamine and an acrylic derivative of xylylenediamine as main components.

(Page 1, lower left col., lines 11 to 16)

### 3. Detail Description of the Invention

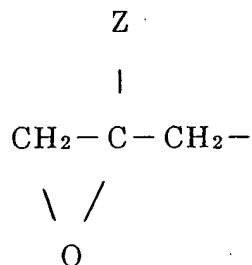
#### [Field of Industrial Application]

The present invention relates to a coating composition used an epoxy resin. Its object is to develop a coating composition which is capable of coating to a thick film and is excellent in applicability on a wet surface or under water.

(Page 2, upper left col. line 5 to upper right col. line 3)

Examples of the epoxy resin to be used in the present invention include epoxy resins which have been used hitherto.

Examples of such epoxy resin include resins having at least one substituted or non-substituted glycidyl group (e.g., glycidylether, glycidylester, glycidylamine, glycidylimine, etc) per molecule represented by the following formula



wherein Z shows a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group.

In more detail, examples of such epoxy resin include diglycidylether of bisphenol A, diglycidylether of bisphenol F, an epoxy resin of phenol novolac and diglycidylether of alkylene oxide adduct of bisphenols.

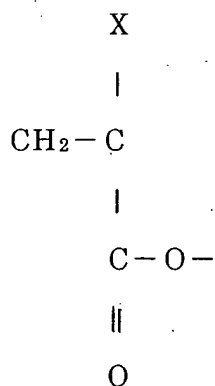
(Page 2, lower left col. lines 2 to 13)

The curing agent to be used in the present invention contains two components of a polyamide amine derived xylylenediamine and an acrylic derivative of xylylenediamine as main components.

Examples of the polyamide amine derived from xylylendiamine include a condensation product of (1) xylylendiamine and (2) a polymerized fatty acids such as a dimer acid or a trimer acid, obtained by polymerized a fatty acid having an unsaturated bond such as linolenic acid, oleic acid, linoleic acid, eladic acid or recinoleic acid.

(Page 2, lower left col. line 19 to lower right col. line 4)

Examples of the acrylic derivative of xylylendiamine include a reaction product of xylylendiamine and an acrylic compound having a structure represent by the following formula;



wherein X shows a hydrogen atom or a methyl group.

(Page 3, upper right col. lines 6 to 16).

In the present invention, it is necessary to use together the above-mentioned two species of curing agent. Even if either one of these species is used, intended advantageous effects cannot be expected.

Intended advantageous effects are exhibited without depending on any blending ratio of these two species, so long as these two species of curing agent are used together. However, from the viewpoint to improve further characteristics of curried coating film to be obtained 10 to 150 parts by weight of the acrylic derivative of xylylendiamine per 100 parts by weight to the polyamide amine derived xylylendiamine is preferable.

(Page 4, upper left col. lines 2 to 19)

(Example)

The present invention is described in more detail below referring to Examples. Hereinafter, the word "part" means "part by weight".

#### Example 1

100 parts of bisphenol A type epoxy resin (epoxy equivalent 190), 10 parts of phenylglycidylether, 30 parts of polyamide amine (amine value 400, active hydrogen equivalent 90) obtained by reaction of xylylendiamine and dimmer acid of linolenic acid, 15 parts of an acrylic

derivative (amine value 550, active hydrogen equivalent 80) obtained by reaction of xylylendiamine and phenoxyethylacrylate, 10 parts of a reaction product (amine value 310, active hydrogen equivalent 125) of diethylenetriamine and dimer acid of linolenic acid, 40 parts of talc, 30 parts of titanium white, 45 parts of colloidal silica and 0.5 parts of carbon were mixed in a stirring mixing vessel, whereby a coating composition having a thixotropic index of 5 was obtained.

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63301264  
PUBLICATION DATE : 08-12-88

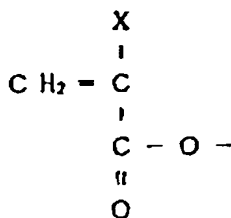
APPLICATION DATE : 30-05-87  
APPLICATION NUMBER : 62136227

APPLICANT : NITTO ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : HAMABUCHI KAZUFUMI;

INT.CL. : C09D 3/58

TITLE : COATING COMPOSITION



1

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a coating composition which can form a thick film excellent in properties after curing even on a wet surface or underwater in good applicability, by using a curing agent based on a xylylenediamine derivative as a curing agent for a coating composition containing an epoxy resin, a curing agent and a thixotropic agent.

CONSTITUTION: A coating composition containing an epoxy resin, a curing agent and a thixotropic agent, wherein the thixotropic index is 3-20. Said curing agent is based on a combination of a polyamideamine (A) derived from xylylenediamine and an acryl derivative (B) of xylylenediamine. It is desirable that 10-150pts.wt. component B is present per 100pts.wt. component A. Examples of component A include condensation products of xylylenediamine with a dimer or trimer acid, obtained by polymerizing an unsaturated fatty acid such as linoleic acid or oleic acid. Examples of component B include reaction products of xylylenediamine with an acrylic compound having a structure of formula I (wherein X is H or CH<sub>3</sub>).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

④ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

## ② 公開特許公報(A)

昭63-301264

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)12月8日

C 09 D 3/58

PJX

7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 塗料組成物

⑦ 特 願 昭62-136227

⑧ 出 願 昭62(1987)5月30日

⑨ 発 明 者 清水 雅 人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑩ 発 明 者 河 本 紀 雄 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑪ 発 明 者 濱 洲 一 文 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑫ 出 願 人 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑬ 代 理 人 弁理士 尾 関 弘

## 要 約

## 1. 発明の名称

塗料組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂、硬化剤および溶剤を含有して成る塗料組成物であって、そのチクソトロピックインデックスが2〜8であり、且つ硬化剤がキシリレンジアミンより誘導されたポリアリドアミンおよびキシリレンジアミンのアクリル誘導体を主成分とするものである塗料組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エポキシ樹脂を用いた塗料組成物に関し、その目的とする所は厚膜に塗布することが出来、且つ塗膜面あるいは水中部に於ける施工性に優れる塗料組成物を開発することである。

(従来技術)

従来から各種の塗料組成物が広い分野で使用されており、そのうちの一種としてエポキシ樹脂を使用した塗料がある。このエポキシ樹脂を用いた

塗料組成物は、エポキシ樹脂本来の有する優れた特性を利用したもので、多くの長所を有するものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、最近の技術の進歩によりこの種のエポキシ樹脂を使用した塗料組成物についても更に進んだ性能が要求されつつある。特に、施工作業性に優れ、厚膜施工ができ且つ凝固状態あるいは水中での貯留体に対しても優れた施工性でもって作業でき、しかも硬化後の塗着力、耐衝撃性等の物性に優れる塗料組成物の出現が強く望まれるようになって来た。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記の要望に応えたものであって、硬化後の特性に優れた厚膜を塗膜面や水中部にあっても施工性良く形成できる塗料組成物を開発することを目的としており、エポキシ樹脂、硬化剤および溶剤を含有して成る塗料組成物であって、硬化剤としてキシリレンジアミンより誘導されたポリアリドアミンおよびキシリレンジアミンのフ

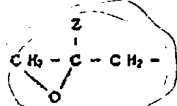
## 特開昭63-301264 (2)

クリル誘導体を主成分とするものを使用し、且つ組成物のチクルトロビックインデックスを3〜20とすることによって達成される。

(発明の構成並びに作用)

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、従来からこの種塗料用として使用されてきたエポキシ樹脂を挙げることができる。

かようなエポキシ樹脂として、例えば下記式、



(式中、Zは水素原子、メチル基またはエチル基を示す)

で示される置換または非置換のグリシジル基(例えば、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、グリシジレイミン等)を分子内に少なくとも1個有するものを例示することができる。そのようなエポキシ樹脂として、具体的には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールDのジグリシジルエーテル、フェ

ノールノボラックのエポキシ樹脂、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物のジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は特に制限はないが、好ましくはエポキシ当量140〜1000程度のものが用いられる。エポキシ当量が小さいものは、得られる硬化塗膜の特性が低下し、逆に大きすぎるものは、エポキシ樹脂が固型状となる傾向がある。

また、1分子中の平均エポキシ基が1.5個以上のものを用いるのが好ましく、平均エポキシ基が1.5個以上のものを使用することにより得られる硬化塗膜の特性を向上せしめることができる。

本発明で用いるエポキシ樹脂の性状は、通常液状または半固型状のものが使用され、固型のエポキシ樹脂は、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシライド、フェニルグリシジルエーテル等固型のエポキシ樹脂を溶解しうる希釈剤と混合して、液状または半固型状

として用いることができる。

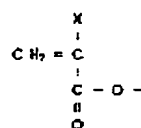
本発明に於いて用いられる硬化剤は、キシリレンジアミンより誘導されたポリアミドアミンおよびキシリレンジアミンのアクリル誘導体という特定の二成分を主成分とするものである。

キシリレンジアミンより誘導されたポリアミドアミンとしては、

- (1) キシリレンジアミンと、
- (2) リノレイン酸、オレイン酸、リノール酸、エライジン酸、リシノレイン酸等の分子中に不飽和結合を有する脂肪酸を重合させて得られるダイマー酸、トリマー酸等の重合脂肪酸との重合反応生成物を挙げることができる。

上記のようなポリアミドアミンは通常、アミン値100〜500、活性水素当量50〜150とされる。アミン値、活性水素当量が上記範囲を外れると、得られる硬化塗膜の特性が低下する傾向を示すため好ましくない。

キシリレンジアミンのアクリル誘導体としては、例えば、キシリレンジアミンと下記式



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示す)

で示される構造を有するアクリル系化合物との反応生成物を挙げることができる。

上記アクリル誘導体を製造するための原料として用いられるアクリル系化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、インドシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ノタアクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレン

## 特開昭63-301264 (3)

グリコールジメタクリレート、トリメタロールプロペンジメタクリレート、n-ブトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、グリンジルメタクリレート、テトラエチレンジグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、アクリル酸エチルカルビトール、アクリル酸ノルトリグリコール、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピルアクリレート、トリメタロールプロペンジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ブトキシエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、フェノール誘導体のアクリレート等を挙げることができる。

アミン、ポリメルカプタン、アミン内在アグロ、アミン分離アグロ等を挙げることができる。

上記硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し硬化剤全体の活性水素当量0.5～2.5当量とするのが良い。0.5当量に満たない場合は硬化物の硬化が不十分となり、2.5当量を超えると未反応の硬化剤が残存することがある。

本発明の塗料組成物には、増粘剤(チクソトロピー性)を加えるために増粘剤を配合し、そのチクソトロピックインデックスを1～20程度よくは5～15にする。

上記チクソトロピックインデックスが3に満たない場合は、未硬化状態の塗膜が重れ、均一な塗膜を得るのが困難となり、また水中にあっては未硬化塗膜が被覆体より剥れ易く、一方20を超えるものでは塗布時の作業性が低下するとともに得られる硬化塗膜の平滑性が不十分となるため好ましくない。

尚、本発明でいうチクソトロピックインデックスとは、25℃の条件下、ブルックフィールド固

また、上記の如きアクリル誘導体は通常、アミン価200～700、活性水素当量30～100のものが用いられ、上記範囲を外れたものでは、得られる硬化塗膜の特性が低下する傾向が生じ好ましくない。

本発明に於いては、上記の2種類の硬化剤を併用することが必要であり、いずれか1種類では所望の効果を期待することはできない。

そしてこれ等2種類の硬化剤を併用するからこれ等2種類の配合割合のいかんにかかわらず所望の効果を発揮する。但しこの獲得される硬化塗膜の特性をより一層向上させる見地より、キシリレンジアミンより誘導されたポリアミドアミン100重量部に対し、キシリレンジアミンのアクリル誘導体10～150重量部とするのが好ましい。

また、本発明では上記2種の硬化剤に加え、他の硬化剤を30重量%以下の割合で配合して用いることもできる。かような硬化剤としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、前記以外のポリアミド

樹脂を用いて、1回転で規定した値αと10回転で測定した値βとの比α/βを意味する。

前記の増粘剤の具体例としては、疎粉末シリカあるいはアスベスト、ベントナイト、タルク等の粘土鉱物を挙げることができる。

本発明で用いる上記増粘剤の配合量は、チクソトロピックインデックスが所定の値となる量配合されることを基本とし、配合する材料の種類等により適宜に決定されれば良いが、通常はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～50重量部程度配合される。

また、本発明では塗料組成物の粘度、比重調整、施工性向上あるいは硬化物の機械的強度向上、応力緩和等の目的のために各種充填剤を配合することもできる。かような充填剤としては例えば、炭酸カルシウム、クレー、カーボンブラック、チタン白、硫酸バリウム、金属粉末、ガラス粉末、ガラスフレーク、無機質繊維あるいは、増粘剤、溶剤、着色顔料、防錆顔料等を挙げることができ、エポキシ樹脂100重量部に対して1～300重



## 特開昭63-301264 (4)

量即程度配合される。

## (実施例)

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。尚、以下において部は重量部を意味する。

## 実施例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 190) 100 部、フェニルグリシジルエーテル 10 部、キシリレンジアミンとリノレイン酸のダイマー酸との反応により得られたポリアミドアミン (アミン価 400、活性水素当量 90) 30 部、キシリレンジアミンとフェノキシエチルアクリレートとの反応により得られたアクリル誘導体 (アミン価 350、活性水素当量 80) 15 部、ジエチレントリアミンとリノレイン酸のダイマー酸との反応生成物 (アミン価 310、活性水素当量 125) 10 部、タルク 40 部、チクソ 30 部、コロイダルシリカ 4.5 部およびカーボン 0.5 部を攪拌混合装置 30 で混合して、チクソトロピックインデックス 5 の塗料組成物を得た。

## 比較例 1

## 実施例 3

実施例 1 に於いてポリアミドの配合量を 40 部とし、ジエチレントリアミンとリノレイン酸のダイマー酸との反応生成物を配合しない他は全て実施例 1 と同様にして、チクソトロピックインデックス 5 の塗料組成物を得た。

## 比較例 3

実施例 1 に於いてキシリレンジアミンより誘導されたポリアミドアミンおよびキシリレンジアミンとフェノキシアクリレートとの反応により得られたアクリル誘導体を用いずに、ジエチレントリアミンとリノレイン酸のダイマー酸との反応生成物 (前出) の配合量を 55 部とする他は全て実施例 1 と同様にして、チクソトロピックインデックス 5 の塗料組成物を得た。

上記各実施例および比較例で得られた塗料組成物を、垂直に立てられた滑溜状態の鋼板にハケで塗布した。

実施例 1 ~ 3 の塗料組成物は容易に均一な厚さ (3mm) に塗布することができたが、比較例 1 の

実施例 1 に於いて、タルクに代え、炭酸カルシウム 70 部、コロイダルシリカを全く使用せずその他は全て実施例 1 と同様にしてチクソトロピックインデックス 1.5 の塗料組成物を得た。

## 実施例 2

実施例 1 に於いて、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に代えビスフェノール D 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175) 100 部、タルクの配合量を 60 部、コロイダルシリカに代え、アスベスト 5 部とする他は全て実施例 1 と同様にして、チクソトロピックインデックス 1.5 の塗料組成物を得た。

## 比較例 2

実施例 1 に於いてフェノキシエチルアクリレートの代わりにラウリルアクリレートを用いたアクリル誘導体 (アミン当量 550、活性水素当量 80) 15 部、コロイダルシリカに代えアスベスト 7 部を配合する他は全て実施例 1 と同様にして、チクソトロピックインデックス 2.5 の塗料組成物を得た。

塗料組成物はたれやすく 3mm の均一な厚さが得られず、比較例 2 の塗料組成物は非常に塗りにくく、又比較例 3 の塗料組成物では一部に塗布されない部分が残った。

上記のように鋼板上に塗布した塗料組成物を 20℃ の条件下 7 日で硬化させ、硬化後の塗膜特性を下記方法により測定した。結果を、後記第 1 表に示す。

## &lt;塗膜接着力&gt;

エルコマー社製のアドヒージョンテスターにより測定した。

## &lt;耐衝撃強度&gt;

デュポン式衝撃試験機にて JIS K 5400 に準じ、単芯径 0.5 インチ、荷重 5 kg の条件下第 1 表に示す高さから荷重を落し、測定した。

○ : 鋼板に達するクラック、われ無

× : 鋼板に達するクラック、われ有

特開昭63-301264(5)

第 1 表

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
塗膜接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	50	45	45	35	10	5
耐衝撃強度	35cm ○	40cm ○	35cm ○	30cm ○	20cm ○	5cm ×

## (発明の効果)

上記のように、本発明の塗料組成物は、湿潤面  
水中部にあっても容易に膜厚を形成でき、しかも  
硬化後の塗膜特性が良好である。

(以上)

特許出願人 日立電気工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 尾 関 弘

